

PHOTOCATALYTIC HYDROPHILIC MEMBER, ITS PRODUCTION AND PHOTOCATALYTIC HYDROPHILIC COATING COMPOSITION

Patent Number: JP10114544
 Publication date: 1998-05-06
 Inventor(s): KITAMURA ATSUSHI; HAYAKAWA MAKOTO
 Applicant(s): TOTO LTD
 Requested Patent: ☐ JP10114544
 Application Number: JP19960275191 19960910
 Priority Number(s):
 IPC Classification: C03C17/34; B01J21/06; B01J23/30; B01J35/02; C03C17/25
 EC Classification:
 Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photocatalytic hydrophilic member capable of maintaining high hydrophilic property of the surface over a long period of time and maintaining hydrophilic property even at the time of shielding light by forming a surface layer contg. photocatalytic titanium dioxide and a specified multiple oxide on the surface of a substrate.

SOLUTION: This photocatalytic hydrophilic member has a surface layer contg. photocatalytic titanium dioxide and W-Ti multiple oxide on the surface of the substrate. It is produced by coating the surface of a substrate such as a glazed tile with a liq. contg. photocatalytic titanium dioxide particles such as an ammonia deflocculated anatase type titanium dioxide sol and tungstic acid such as tungstic acid dissolved in an ammonia soln. and carrying out firing at 500-800 deg.C at which W-Ti multiple oxide is formed. This member has high hydrophilic property of the surface, the contamination of the surface is prevented and self-cleaning and easy cleaning are attained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-114544

(43) 公開日 平成10年(1998) 5 月 6 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 3 C 17/34		C 0 3 C 17/34	Z
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	M
23/30		23/30	M
35/02	Z A B	35/02	Z A B J
C 0 3 C 17/25		C 0 3 C 17/25	A

審査請求 未請求 請求項の数 7 書面 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-275191

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 9 月10日

(31) 優先権主張番号 特願平8-257304

(32) 優先日 平 8 (1996) 8 月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 北村 厚

福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号 東陶機器株式会社内

(72) 発明者 早川 信

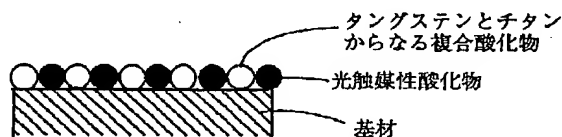
福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号 東陶機器株式会社内

(54) 【発明の名称】 光触媒性親水性部材、その製造方法、及び光触媒性親水性コーティング組成物

(57) 【要約】

【課題】 表面を恒久的に高度の親水性に維持できるようになるとともに、遮光時にも親水性がある程度維持される部材の提供。

【解決手段】 光触媒性酸化チタンと、タングステンとチタンとの複合酸化物を含有する層が形成されている、或いは光触媒性酸化チタン含有層が形成され、さらにその上にタングステンとチタンとの複合酸化物を含有する層が形成されている光触媒性親水性部材。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に、光触媒性酸化チタンと、タングステンとチタンからなる複合酸化物を含有する表面層が形成されていることを特徴とする光触媒性親水性部材。

【請求項2】 基材表面に、光触媒性酸化チタン含有層が形成され、さらにその上にタングステンとチタンからなる複合酸化物を含有する表面層が形成されていることを特徴とする光触媒性親水性部材。

【請求項3】 前記光触媒性酸化物含有層の膜厚は10nm以上であることを特徴とする請求項2に記載の光触媒性親水性部材。

【請求項4】 基材表面を、光触媒性酸化チタン粒子と、タングステン酸を含む液状物で被覆する工程、500℃～800℃の温度で焼成してタングステンとチタンからなる複合酸化物を形成する工程、を含む光触媒性親水性部材の製造方法。

【請求項5】 基材表面を、光触媒性酸化チタン含有層で被覆する工程、さらにその上にタングステン酸を含む液状物で被覆する工程、500℃～800℃の温度で焼成してタングステンとチタンからなる複合酸化物を形成する工程、を含む光触媒性親水性部材の製造方法。

【請求項6】 基材表面を、無定型酸化チタン含有層で被覆する工程、さらにその上にタングステン酸を含む液状物で被覆する工程、500℃～800℃の温度で焼成して無定型酸化チタンを結晶化させるとともに、タングステンとチタンからなる複合酸化物を形成する工程、を含む光触媒性親水性部材の製造方法。

【請求項7】 酸化チタンとタングステン酸を含有してなり、基材に塗布し500℃～800℃の温度で焼成することにより光触媒性酸化チタン粒子と、タングステンとチタンからなる複合酸化物を含有する薄膜を与える光触媒性親水性コーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、部材表面を高度の親水性にし、かつ維持する技術に関する。より詳しくは、本発明は、鏡、レンズ、ガラス、プリズムその他の透明部材の表面を高度に親水化することにより、部材の曇りや水滴形成を防止する防曇技術に関する。本発明は、また、建物や窓ガラスや機械装置や物品の表面を高度に親水化することにより、表面が汚れるのを防止し、又は表面を自己浄化（セルフクリーニング）し若しくは容易に清掃する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】寒冷時に自動車その他の乗物の風防ガラスや窓ガラス、建物の窓ガラス、眼鏡のレンズ、および各種計器盤のカバーガラスが凝縮湿分で曇るのはしばしば経験されることである。また、浴室や洗面所の鏡や眼鏡のレンズが湯気で曇ることも良く遭遇される。更に、

車両の風防ガラスや窓ガラス、建物の窓ガラス、車両のバックミラー、眼鏡のレンズ、マスクやヘルメットのシールドが降雨や水しぶきを受け、離散した多数の水滴が表面に付着すると、それらの表面は曇り、ぼやけ、斑模様になり、或いは曇り、やはり可視性が失われる。言うまでもなく、上記“曇り”は安全性や種々の作業の能率に深い影響を与える。例えば、車両の風防ガラスや窓ガラス、車両のバックミラーが、寒冷時や雨天に曇り或いは曇ると、視界の確保が困難となり、交通の安全性が損なわれる。内視鏡レンズや歯科用歯鏡が曇ると、的確な診断、手術、処置の障害となる。計器盤のカバーガラスが曇るとデータの読みが困難となる。

【0003】上記“曇り”の解消のために、表面を親水性にすることが提案されている。例えば、実開平3-129357号には、基材の表面にポリマー層を設け、この層に紫外線を照射した後アルカリ水溶液により処理することにより高密度の酸性基を生成し、これによりポリマー層の表面を親水性にすることからなる鏡の防曇方法が開示されている。しかし、この方法で得られる程度の酸性基では、表面極性が充分でなく、表面に付着する汚染物質により時間が経つにつれて表面は親水性を失い、防曇性能が次第に失われるものと考えられる。

【0004】他方、建築及び塗料の分野においては、環境汚染に伴い、建築外装材料や屋外建造物やその塗膜の汚れが問題となっている。大気中に浮遊する煤塵や粒子は晴天には建物の屋根や外壁に堆積する。堆積物は降雨に伴い雨水により流され、建物の外壁を流下する。更に、雨天には浮遊煤塵は雨によって持ち運ばれ、建物の外壁や屋外建造物の表面を流下する。その結果、表面には、雨水の道筋に沿って汚染物質が付着する。表面が乾燥すると、表面には縞状の汚れが現れる。建築外装材料や塗膜の汚れは、カーボンブラックのような燃焼生成物や、都市煤塵や、粘土粒子のような無機質物質の汚染物質からなる。このような汚染物質の多様性が防汚対策を複雑にしているものと考えられている（橋高義典著“外壁仕上材料の汚染の促進試験方法”、日本建築学会構造系論文報告集、第404号、1989年10月、p. 15-24）。

【0005】従来の通念では、上記建築外装などの汚れを防止するためにはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のような撥水性の塗料が好ましいと考えられていたが、最近では、疎水性成分を多く含む都市煤塵に対しては、塗膜の表面を出来るだけ親水性にするのが望ましいと考えられている（高分子、44巻、1995年5月号、p. 307）。そこで、親水性のグラフトポリマーで建物を塗装することが提案されている（新聞“化学工業日報”、1995年1月30日）。報告によれば、この塗膜は水との接触角に換算して30～40°の親水性を呈する。しかしながら、粘土鉱物で代表される無機質塵埃の水との接触角は20°から50°であり、水との

接触角が $30 \sim 40^\circ$ のグラフトポリマーに対して親和性を有しその表面に付着しやすいので、このグラフトポリマーの塗膜は無機質塵埃による汚れを防止することができないと考えられる。

【0006】

【発明の解決すべき課題】上記の如く、部材表面を親水性にすることにより、部材の曇りや水滴形成を防止したり、また、建物や窓ガラスや機械装置や物品の表面が汚れるのを防止し、又は表面を自己浄化（セルフクリーニング）し若しくは容易に清掃することができる提案は存在するものの、表面を高度の親水性に長期にわたり維持できないため、その効果は充分でなかった。そこで、本発明では、上記事情に鑑み、表面を長期にわたり高度の親水性に維持できる部材を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段、及び作用】本発明は、光触媒を含有する表面層を形成した部材において、光触媒を光励起すると、部材の表面が高度に親水化されるという発見に基づく。この現象は以下に示す機構により進行すると考えられる。すなわち、光触媒の価電子帯上端と伝導電子帯下端とのエネルギーギャップ以上のエネルギーを有する光が光触媒に照射されると、光触媒の価電子帯中の電子が励起されて伝導電子と正孔が生成し、そのいずれかまたは双方の作用により、おそらく表面に極性が付与され、水や水酸基等の極性成分が集められる。そして伝導電子と正孔のいずれかまたは双方と、上記極性成分の協調的な作用により、吸着表面と表面に化学的に吸着した汚染物質との化学結合を切断すると共に、表面に化学吸着水が吸着し、さらに物理吸着水層がその上に形成されるのである。

【0008】本発明では、光触媒性酸化チタンと、タングステンとチタンの複合酸化物を含有する表面層が形成されている、或いは光触媒性酸化チタン含有層が形成され、さらにその上にタングステンとチタンの複合酸化物を含有する表面層が形成されている、光触媒性親水性部材を提供する。表面層にタングステンとチタンの複合酸化物が含有されると、前記複合酸化物表面はハメットの酸度関数 $H_o = -1.3 \sim -1.4$ という強い酸性を有するため、表面の極性が、光の有無にかかわらず極端に大きな状態になる。そのために、疎水性分子よりも極性分子である水分子を選択的に吸着させやすい。そのため安定な物理吸着水層が形成されやすく、暗所に保持しても、表面の親水性をかなり長期にわたり高度に維持できる。さらに、表面層に光触媒性酸化チタンが含有されていることにより、長期の暗所放置などで表面の親水性が失われてきた場合においても、光触媒性酸化チタンの光励起に応じて超親水性を呈するようになる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の第一実施態様において、図1に示すように、基材表面に、光触媒性酸化チタ

ンと、タングステンとチタンの複合酸化物を含有する表面層が形成されているようにする。本発明の第二実施態様においては、図2に示すように、基材表面に、光触媒性酸化チタン含有層が形成され、さらにその上にタングステンとチタンの複合酸化物を含有する表面層が形成されているようにする。

【0010】本発明における高度の親水性とは、水との接触角に換算して 10° 以下、好ましくは 5° 以下の水濡れ性を呈する状態をいう。PCT/JP96/00733号に示したように、部材表面が水との接触角に換算して 10° 以下の状態であれば、空気中の湿分や湯気が結露しても、凝縮水が個々の水滴を形成せずに一様な水膜になる傾向が顕著になる。従って、表面に光散乱性の曇りを生じない傾向が顕著になる。同様に、窓ガラスや車両用バックミラーや車両用風防ガラスや眼鏡レンズやヘルメットのシールドが降雨や水しぶきを浴びた場合に、離散した目障りな水滴が形成されずに、高度の視界と可視性を確保し、車両や交通の安全性を確保し、種々の作業や活動の能率を向上させる効果が飛躍的に向上する。また、同様にPCT/JP96/00733号に示したように、部材表面が水との接触角に換算して 10° 以下、好ましくは 5° 以下の状態であれば、都市煤塵、自動車等の排気ガスに含有されるカーボンブラック等の燃焼生成物、油脂、シーラント溶出成分等の疎水性汚染物質、及び無機粘土質汚染物質双方が付着しにくく、付着しても降雨や水洗により簡単に落せる状態になる。

【0011】部材表面が上記高度の親水性を維持できれば、上記防曇効果、表面清浄化効果の他、帯電防止効果（ほこり付着防止効果）、断熱効果、水中での気泡付着防止効果、熱交換器における効率向上効果、生体親和性効果等が発揮されるようになる。

【0012】本発明が適用可能な基材としては、上記防曇効果を期待する場合には透明な部材であり、その材質はガラス、プラスチック等が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、車両用バックミラー、浴室用鏡、洗面所用鏡、歯科用鏡、道路鏡のような鏡；眼鏡レンズ、光学レンズ、写真機レンズ、内視鏡レンズ、照明用レンズ、半導体用レンズ、複写機用レンズのようなレンズ；プリズム；建物や監視塔の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗物の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、スノーモービル、オートバイ、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗物の風防ガラス；防護用ゴーグル、スポーツ用ゴーグル、防護用マスクのシールド、スポーツ用マスクのシールド、ヘルメットのシールド、冷凍食品陳列ケースのガラス；計測機器のカバーガラス、及び上記物品表面に貼付させるためのフィルムを含む。本発明が適用可能な基材としては、上記表面清浄化効果を期待する場合にはその材質

は、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組合せ、それらの積層体が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、交通標識、各種表示装置、広告塔、道路用防音壁、鉄道用防音壁、橋梁、ガードレールの外装及び塗装、トンネル内装及び塗装、碍子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、ビニールハウス、車両用照明灯のカバー、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、照明カバー、台所用品、食器、食器洗浄器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇、及び上記物品表面に貼付させるためのフィルムを含む。本発明が適用可能な基材としては、上記帯電防止効果を期待する場合にはその材質は、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組合せ、それらの積層体が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、ブラウン管、磁気記録メディア、光記録メディア、光磁気記録メディア、オーディオテープ、ビデオテープ、アナログレコード、家庭用電気製品のハウジングや部品や外装及び塗装、OA機器製品のハウジングや部品や外装及び塗装、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、及び上記物品表面に貼付させるためのフィルムを含む。

【0013】光触媒性酸化物とは、酸化物結晶の伝導電子帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち短い波長）の光（励起光）を照射したときに、価電子帯中の電子の励起（光励起）によって、伝導電子と正孔を生成しうる酸化物をいい、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、三酸化二ビスマス、三酸化タングステン、酸化第二鉄、チタン酸ストロンチウム等が好適に利用できる。ここで光触媒性酸化物の光励起に用いる光源としては、蛍光灯、白熱電灯、メタルハライドランプ、水銀ランプのような室内照明、太陽、それらの光源からの光を低損失のファイバーで誘導した光源等が好適に利用できる。光触媒性酸化物の光励起により、基材表面が高度に親水化されるためには、励起光の照度は、 0.001 mW/cm^2 以上あればよいが、 0.01 mW/cm^2 以上だと好ましく、 0.1 mW/cm^2 以上だとより好ましい。

【0014】上記表面層の膜厚は $0.2 \mu\text{m}$ 以下にするのが好ましい。そうすれば、光の干渉による表面層の発色を防止することができる。また表面層が薄ければ薄いほど部材の透明度を確保することができる。更に、膜厚を薄くすれば表面層の耐摩耗性が向上する。上記表面層の表面に、更に、親水化可能な耐摩耗性又は耐食性の保

護層や他の機能膜を設けてもよい。上記表面層は、基材と比較して屈折率があまり高くないのが好ましい。好ましくは表面層の屈折率は2以下であるのがよい。そうすれば、基材と表面層との界面における光の反射を抑制できる。基材がナトリウムのようなアルカリ網目修飾イオンを含むガラスや施釉タイルの場合には、基材と上記表面層との間にシリカ等の中間層を形成してもよい。そうすれば、焼成中にアルカリ網目修飾イオンが基材から表面層へ拡散するのが防止され、光触媒機能がよりよく発揮される。上記表面層にはAg、Cu、Znのような金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、表面に付着した細菌を死滅させることができる。更に、この表面層は、黴、藻、苔のような微生物の成長を抑制する。従って、微生物起因の部材表面の汚れ付着がより有効に抑制されるようになる。上記表面層にはPt、Pd、Rh、Ru、Os、Irのような白金族金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、光触媒による酸化活性を増強させることができ、部材表面に付着した汚染物質の分解を促進する。また、上記白金族金属の添加により、タングステンとチタンとの複合酸化物の酸度が向上するので、親水維持性も向上する。

【0015】図1の親水性部材の形成方法は、例えば光触媒性酸化チタン粒子と、タングステン酸を基材表面上に、スプレーコーティング、フローコーティング、スピンコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング等の方法で塗布後、タングステンとチタンとの複合酸化物が形成される $500 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度で焼成し、表面層を基材に固定する。

【0016】図2の親水性部材の形成方法は、例えば光触媒性酸化チタン粒子を懸濁したゾルを基材表面上に、スプレーコーティング、フローコーティング、スピンコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング等の方法で塗布、乾燥後、タングステン酸をさらにその上に上記いずれかの方法で塗布し、タングステンとチタンとの複合酸化物が形成される $500 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度で焼成し、表面層を基材に固定する。図2の親水性部材を形成する他の方法においては、例えば、テトラエトキシチタン、テトラメトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタン；チタンキレート、アセテートチタン；硫酸チタン、四塩化チタン等の溶解性無機チタン化合物；水酸化チタン；無定型酸化チタンなどの光触媒性酸化チタンの前駆体を基材表面上に、スプレーコーティング、フローコーティング、スピンコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、電子ビーム蒸着等の方法で塗布、乾燥後、タングステン酸をさらにその上に上記いずれかの方法で塗布し、光触媒性酸化チタンの上記前駆体が光触媒性酸化物に変化する温度（アナターゼ型酸化チタンの結晶化温度）以上であり、かつタングステンと

チタンとの複合酸化物が形成される温度である500～800℃の温度で焼成し、表面層を基材に固定する。図2の親水性部材においては、光触媒性酸化物層の膜厚が10nm以上だと特に光触媒の光励起による親水化性能に優れ、好ましい。

【0017】

【実施例】

実施例1. ($\text{TiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{WO}_3$ からなる表面層、ゾル塗布法、700℃)

アンモニア解膠アナターゼ型酸化チタンゾル(石原産業、STS-11)1gと、2gの25%アンモニア水に溶解させたタングステン酸を混合し、さらに2gの蒸留水を加えてコーティング液を得た。ここでコーティング液中の酸化チタン粒子とタングステン酸のモル比は10:1となるようにした。次いで5×10cm四角の施釉タイル(東陶機器、AB02E11)に、上記コーティング液を塗布し、700℃の温度で30分焼成して、アナターゼ型酸化チタンと $\text{TiO}_2 / \text{WO}_3$ からなる#1試料を得た。なお、表面層による発色は認められなかった。比較のため、5×10cm四角の施釉タイル(東陶機器、AB02E11)に、アンモニア解膠アナターゼ型酸化チタンゾル(石原産業、STS-11)を塗布し、700℃の温度で30分焼成して#2試料を得た。焼成直後の各々の試料表面の水との接触角は、#2試料では9°であったのに対し、#1試料では1°と低い値を示した。ここで水との接触角は、接触角測定器(協和界面科学、CA-X150)により、マイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下した後30秒後に測定した。次に、暗所に1日放置し、試料表面の水との接触角の変化を測定した。その結果、#2試料では40°まで上昇したのに対し、#1試料では5°未満と低い値に維持された。さらに#1試料を暗所に4日放置したが、水との接触角は5°程度に維持された。次に、紫外線光源(三共電気、ブラックライトブルー(BLB)蛍光灯)を用い、照度0.5mW/cm²の紫外線を約2時間#1試料表面に照射した。その結果、水との接触角は0°まで超親水化された。次に、#1試料表面にオレイン酸を塗布し、中性洗剤(ママレモン)でこすり、水道水及び蒸留水で濯いだ後、乾燥器により50℃で30分乾燥されることにより、表面を故意に汚染させた。その結果、水との接触角は30～40°まで上昇した。次に、BLB蛍光灯を用い、照度0.3mW/cm²の紫外線を約2時間#1試料表面に照射した。その結果、水との接触角は0°まで超親水化された。

【0018】実施例2. ($\text{TiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{WO}_3$ からなる表面層、ゾル塗布法、600℃)

アンモニア解膠アナターゼ型酸化チタンゾル(石原産業、STS-11)1gと、2gの25%アンモニア水に溶解させたタングステン酸を混合し、さらに2gの蒸留水を加えてコーティング液を得た。ここでコーティン

グ液中の酸化チタン粒子とタングステン酸のモル比は10:1となるようにした。次いで5×10cm四角の施釉タイル(東陶機器、AB02E11)に、上記コーティング液を塗布し、600℃の温度で30分焼成して、アナターゼ型酸化チタンと $\text{TiO}_2 / \text{WO}_3$ からなる#3試料を得た。なお、表面層による発色は認められなかった。焼成直後の試料表面の水との接触角は、実施例1の#2試料では9°であったのに対し、#1試料では1°と低い値を示した。次に、暗所に1日放置し、試料表面の水との接触角の変化を測定した。その結果、#2試料では40°まで上昇したのに対し、#1試料では5°未満と低い値に維持された。次に、#1試料表面にオレイン酸を塗布し、中性洗剤でこすり、水道水及び蒸留水で濯いだ後、乾燥器により50℃で30分乾燥されることにより、表面を故意に汚染させた。その結果、水との接触角は50°まで上昇した。次に、BLB蛍光灯を用い、照度0.3mW/cm²の紫外線を約2時間#3試料表面に照射した。その結果、水との接触角は0°まで超親水化された。

【0019】実施例3. ($\text{TiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{WO}_3$ からなる表面層、ゾル塗布法、750℃)

アンモニア解膠アナターゼ型酸化チタンゾル(石原産業、STS-11)1gと、2gの25%アンモニア水に溶解させたタングステン酸を混合し、さらに2gの蒸留水を加えてコーティング液を得た。ここでコーティング液中の酸化チタン粒子とタングステン酸のモル比は10:1となるようにした。次いで5×10cm四角の施釉タイル(東陶機器、AB02E11)に、上記コーティング液を塗布し、750℃の温度で30分焼成して、アナターゼ型酸化チタンと $\text{TiO}_2 / \text{WO}_3$ からなる#4試料を得た。なお、表面層による発色は認められなかった。焼成直後の試料表面の水との接触角は、実施例1の#2試料では9°であったのに対し、#4試料では1°と低い値を示した。次に、暗所に1日放置し、試料表面の水との接触角の変化を測定した。その結果、#2試料では40°まで上昇したのに対し、#4試料では5°未満と低い値に維持された。次に、#4試料表面にオレイン酸を塗布し、中性洗剤でこすり、水道水及び蒸留水で濯いだ後、乾燥器により50℃で30分乾燥されることにより、表面を故意に汚染させた。その結果、水との接触角は60°まで上昇した。次に、BLB蛍光灯を用い、照度0.3mW/cm²の紫外線を約2時間#4試料表面に照射した。その結果、水との接触角は0°まで超親水化された。

【0020】実施例4. ($\text{TiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{WO}_3$ からなる表面層、ゾル塗布法、100:1)

アンモニア解膠アナターゼ型酸化チタンゾル(石原産業、STS-11)1gと、2gの25%アンモニア水に溶解させたタングステン酸を混合し、さらに2gの蒸留水を加えてコーティング液を得た。ここでコーティン

グ液中の酸化チタン粒子とタングステン酸のモル比は100:1となるようにした。次いで5×10cm四角の施釉タイル(東陶機器、AB02E11)に、上記コーティング液を塗布し、700℃の温度で30分焼成して、アナターゼ型酸化チタンと TiO_2/WO_3 からなる#5試料を得た。なお、表面層による発色は認められなかった。焼成直後の#5試料表面にオレイン酸を塗布し、中性洗剤でこすり、水道水及び蒸留水で濯いだ後、乾燥器により50℃で30分乾燥されることにより、表面を故意に汚染させた後、1日照度0.3mW/cm²の紫外線を照射した。その結果、試料表面の水との接触角は、実施例1の#2試料では9°であったのに対し、#5試料では1°と低い値を示した。次に、暗所に1日放置し、試料表面の水との接触角の変化を測定した。その結果、#2試料では40°まで上昇したのに対し、#5試料では10°未満と低い値に維持された。

【0021】実施例5。(TiO₂+TiO₂/WO₃からなる表面層、ゾル塗布法、20:1)

アンモニア解膠アナターゼ型酸化チタンゾル(石原産業、STS-11)1gと、2gの25%アンモニア水に溶解させたタングステン酸を混合し、さらに2gの蒸留水を加えてコーティング液を得た。ここでコーティング液中の酸化チタン粒子とタングステン酸のモル比は20:1となるようにした。次いで5×10cm四角の施釉タイル(東陶機器、AB02E11)に、上記コーティング液を塗布し、700℃の温度で30分焼成して、アナターゼ型酸化チタンと TiO_2/WO_3 からなる#6試料を得た。なお、表面層による発色は認められなかった。焼成直後の#6試料表面にオレイン酸を塗布し、中性洗剤でこすり、水道水及び蒸留水で濯いだ後、乾燥器により50℃で30分乾燥されることにより、表面を故意に汚染させた後、1日照度0.3mW/cm²の紫外線を照射した。その結果、試料表面の水との接触角は、実施例1の#2試料では9°であったのに対し、#6試料では1°と低い値を示した。次に、暗所に1日放置し、試料表面の水との接触角の変化を測定した。その結果、#2試料では40°まで上昇したのに対し、#6試料では10°未満と低い値に維持された。

【0022】実施例6。(TiO₂+TiO₂/WO₃からなる表面層、ゾル塗布法、1000:1)

アンモニア解膠アナターゼ型酸化チタンゾル(石原産業、STS-11)1gと、2gの25%アンモニア水に溶解させたタングステン酸を混合し、さらに2gの蒸留水を加えてコーティング液を得た。ここでコーティング液中の酸化チタン粒子とタングステン酸のモル比は1000:1となるようにした。次いで5×10cm四角の施釉タイル(東陶機器、AB02E11)に、上記コーティング液を塗布し、700℃の温度で30分焼成して、アナターゼ型酸化チタンと TiO_2/WO_3 からなる#7試料を得た。なお、表面層による発色は認められ

なかった。焼成直後の#7試料表面にオレイン酸を塗布し、中性洗剤でこすり、水道水及び蒸留水で濯いだ後、乾燥器により50℃で30分乾燥されることにより、表面を故意に汚染させた後、1日照度0.3mW/cm²の紫外線を照射した。その結果、試料表面の水との接触角は、実施例1の#2試料では9°であったのに対し、#7試料では1°と低い値を示した。次に、暗所に3日放置し、試料表面の水との接触角の変化を測定した。その結果、#2試料では45°まで上昇したのに対し、#7試料では9°と低い値に維持された。

【0023】実施例7。(TiO₂+TiO₂/WO₃からなる表面層、ゾル塗布法、200:1)

アンモニア解膠アナターゼ型酸化チタンゾル(石原産業、STS-11)1gと、2gの25%アンモニア水に溶解させたタングステン酸を混合し、さらに2gの蒸留水を加えてコーティング液を得た。ここでコーティング液中の酸化チタン粒子とタングステン酸のモル比は200:1となるようにした。次いで5×10cm四角の施釉タイル(東陶機器、AB02E11)に、上記コーティング液を塗布し、700℃の温度で30分焼成して、アナターゼ型酸化チタンと TiO_2/WO_3 からなる#8試料を得た。なお、表面層による発色は認められなかった。焼成直後の#8試料表面にオレイン酸を塗布し、中性洗剤でこすり、水道水及び蒸留水で濯いだ後、乾燥器により50℃で30分乾燥されることにより、表面を故意に汚染させた後、1日照度0.3mW/cm²の紫外線を照射した。その結果、試料表面の水との接触角は、実施例1の#2試料では9°であったのに対し、#8試料では1°と低い値を示した。次に、暗所に3日放置し、試料表面の水との接触角の変化を測定した。その結果、#2試料では45°まで上昇したのに対し、#8試料では8°と低い値に維持された。

【0024】実施例8。(TiO₂+TiO₂/WO₃からなる表面層、スパッタ膜)

10cm角のソーダライムガラス板の表面に電子ビーム蒸着法により無定型酸化チタン膜を被着し、その後500℃の温度で焼成することにより、無定型酸化チタンを結晶化させてアナターゼ型酸化チタンを生成させた。アナターゼ型酸化チタン被膜の膜厚は100nmであった。さらに、その上に25%アンモニア水に溶解させたタングステン酸を、タングステン酸重量に換算して0.6μg/cm²を塗布後、500℃で焼成し、#9試料を得た。焼成直後の試料表面の水との接触角は、#2試料では9°であったのに対し、#9試料では2°と低い値を示した。次に、暗所に1日放置し、試料表面の水との接触角の変化を測定した。その結果、#2試料では40°まで上昇したのに対し、#9試料では9°と低い値に維持された。次に、紫外線光源を用い、照度0.3mW/cm²の紫外線を1日#9試料表面に照射した。その結果、水との接触角は0°まで超親水化された。

【0025】実施例9. ($\text{TiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{WO}_3$ からなる表面層、アルコキシド膜)
 10 cm角のソーダライムガラス板を濃度3.5重量%のテトラエトキシシラン溶液(希釈剤:エタノール、加水分解抑制剤:エタノールアミン)に浸漬後、毎分24 cmの速度で引き上げて、溶液をディップコーティング法により、ガラス板の表面に塗布し、乾燥させた。ここまでの工程により、テトラエトキシシランは加水分解を受けてまずシラノールになり、続いてシラノールの脱水縮重合により無定型シリカの薄膜がガラス板の表面に形成された。次に、3.5重量%のテトラエトキシチタン溶液(希釈剤:エタノール、加水分解抑制剤:エタノールアミン)に浸漬後、毎分24 cmの速度で引き上げて、溶液をディップコーティング法により、表面に塗布し、乾燥させて、#10試料を得た。ここまでの工程により、テトラエトキシチタンは加水分解を受けてまず水酸化チタンになり、続いて水酸化チタンの脱水縮重合により無定型酸化チタンの薄膜(膜厚50 nm程度)が表面に形成された。次に、0.25重量%のタングステン酸溶液(溶媒:25%アンモニア水)に浸漬後、毎分24 cmの速度で引き上げて、溶液をディップコーティング法により、表面に塗布し、500℃で焼成して、#11試料を得た。焼成により無定型酸化チタンが結晶化してアナターゼ型酸化チタンが生成した。同時に少なくとも酸化チタン膜とタングステン酸膜との界面においては $\text{TiO}_2 / \text{WO}_3$ 複合酸化物が生成していると考えられ*

＊る。比較のため、#10試料を500℃で焼成して、#12試料を得た。焼成により無定型酸化チタンが結晶化してアナターゼ型酸化チタンが生成した。焼成直後の#11試料及び#12試料の表面にオレイン酸を塗布し、中性洗剤でこすり、水道水及び蒸留水で濯いだ後、乾燥器により50℃で30分乾燥されることにより、表面を故意に汚染させた後、1日照度0.3 mW/cm²の紫外線を照射した。その結果、試料表面の水との接触角は共に1°と低い値を示した。次に、暗所に6時間放置し、試料表面の水との接触角の変化を測定した。その結果、#12試料では22°まで上昇したのに対し、#11試料では7°と低い値に維持された。

【0026】

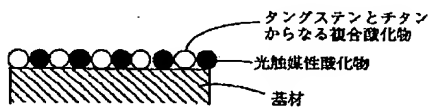
【発明の効果】光触媒性酸化チタンと、タングステンとチタンとの複合酸化物を含有する層が形成されている、或いは光触媒性酸化チタン含有層が形成され、さらにその上にタングステンとチタンとの複合酸化物を含有する層が形成されているようにすることにより、光触媒の光励起に応じて表面が高度に親水化されるようになるので、表面を恒久的に高度の親水性に維持できるようになるとともに、タングステンとチタンとの複合酸化物の示す強酸性に基づく極性付与効果により、遮光時の親水性も長期にわたり維持されるようになる。

【図面の簡単な説明】

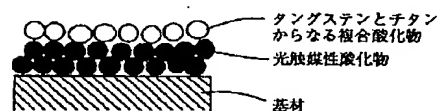
【図1】 本発明における第一実施態様を示す図。

【図2】 本発明における第二実施態様を示す図。

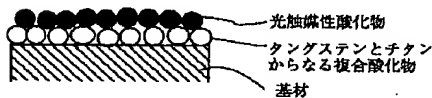
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成8年12月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】削除

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第1区分
 【発行日】平成11年(1999)8月31日

【公開番号】特開平10-114544
 【公開日】平成10年(1998)5月6日
 【年通号数】公開特許公報10-1146
 【出願番号】特願平8-275191
 【国際特許分類第6版】

C03C 17/34
 B01J 21/06
 23/30
 35/02 ZAB

C03C 17/25

【F1】

C03C 17/34 Z
 B01J 21/06 M
 23/30 M
 35/02 ZAB J
 C03C 17/25 A

【手続補正書】

【提出日】平成8年12月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

*【補正対象項目名】図3

【補正方法】削除

*

【手続補正書】

【提出日】平成10年8月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】光触媒性親水性部材及びその製造方法
 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に、光触媒性酸化チタン含有層が形成され、さらにその上にタングステンとチタンからなる複合酸化物を含有する表面層が形成されていることを特徴とする光触媒性親水性部材。

【請求項2】 前記光触媒性酸化物含有層の膜厚は10nm以上であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒性親水性部材。

【請求項3】 基材表面を、光触媒性酸化チタン含有層で被覆する工程、さらにその上にタングステン酸を含む液状物で被覆する工程、500℃～800℃の温度で焼成してタングステンとチタンからなる複合酸化物を形成する工程、を含む光触媒性親水性部材の製造方法。

【請求項4】 基材表面を、無定型酸化チタン含有層で

被覆する工程、さらにその上にタングステン酸を含む液状物で被覆する工程、500℃～800℃の温度で焼成して無定型酸化チタンを結晶化させるとともに、タングステンとチタンからなる複合酸化物を形成する工程、を含む光触媒性親水性部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、部材表面を高度の親水性になし、かつ維持する技術に関する。より詳しくは、本発明は、鏡、レンズ、ガラス、プリズムその他の透明部材の表面を高度に親水化することにより、部材の曇りや水滴形成を防止する防曇技術に関する。本発明は、また、建物や窓ガラスや機械装置や物品の表面を高度に親水化することにより、表面が汚れるのを防止し、又は表面を自己浄化(セルフクリーニング)し若しくは容易に清掃する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】寒冷時に自動車その他の乗物の風防ガラスや窓ガラス、建物の窓ガラス、眼鏡のレンズ、および各種計器盤のカバーガラスが凝縮湿分で曇るのはしばしば経験されることである。また、浴室や洗面所の鏡や眼鏡のレンズが湯気で曇ることも良く遭遇される。更に、

車両の風防ガラスや窓ガラス、建物の窓ガラス、車両のバックミラー、眼鏡のレンズ、マスクやヘルメットのシールドが降雨や水しぶきを受け、離散した多数の水滴が表面に付着すると、それらの表面は曇り、ばやけ、斑模様になり、或いは曇り、やはり可視性が失われる。言うまでもなく、上記“曇り”は安全性や種々の作業の能率に深い影響を与える。例えば、車両の風防ガラスや窓ガラス、車両のバックミラーが、寒冷時や雨天に曇り或いは曇ると、視界の確保が困難となり、交通の安全性が損なわれる。内視鏡レンズや歯科用歯鏡が曇ると、的確な診断、手術、処置の障害となる。計器盤のカバーガラスが曇るとデータの読みが困難となる。

【0003】上記“曇り”の解消のために、表面を親水性にすることが提案されている。例えば、実開平3-129357号には、基材の表面にポリマー層を設け、この層に紫外線を照射した後アルカリ水溶液により処理することにより高密度の酸性基を生成し、これによりポリマー層の表面を親水性にすることからなる鏡の防曇方法が開示されている。しかし、この方法で得られる程度の酸性基では、表面極性が充分でなく、表面に付着する汚染物質により時間が経つにつれて表面は親水性を失い、防曇性能が次第に失われるものと考えられる。

【0004】他方、建築及び塗料の分野においては、環境汚染に伴い、建築外装材料や屋外建造物やその塗膜の汚れが問題となっている。大気中に浮遊する煤塵や粒子は晴天には建物の屋根や外壁に堆積する。堆積物は降雨に伴い雨水により流れ、建物の外壁を流下する。更に、雨天には浮遊煤塵は雨によって持ち運ばれ、建物の外壁や屋外建造物の表面を流下する。その結果、表面には、雨水の道筋に沿って汚染物質が付着する。表面が乾燥すると、表面には縞状の汚れが現れる。建築外装材料や塗膜の汚れは、カーボンブラックのような燃焼生成物や、都市煤塵や、粘土粒子のような無機物質の汚染物質からなる。このような汚染物質の多様性が防汚対策を複雑にしているものと考えられている（橋高義典著“外壁仕上材料の汚染の促進試験方法”、日本建築学会構造系論文報告集、第404号、1989年10月、p. 15-24）。

【0005】従来の通念では、上記建築外装などの汚れを防止するためにはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のような撥水性の塗料が好ましいと考えられていたが、最近では、疎水性成分を多く含む都市煤塵に対しては、塗膜の表面を出来るだけ親水性にするのが望ましいと考えられている（高分子、44巻、1995年5月号、p. 307）。そこで、親水性のグラフトポリマーで建物を塗装することが提案されている（新聞“化学工業日報”、1995年1月30日）。報告によれば、この塗膜は水との接触角に換算して30～40°の親水性を呈する。しかしながら、粘土鉱物で代表される無機質塵埃の水との接触角は20°から50°であり、水との

接触角が30～40°のグラフトポリマーに対して親和性を有しその表面に付着しやすいので、このグラフトポリマーの塗膜は無機質塵埃による汚れを防止することができないと考えられる。

【0006】

【発明の解決すべき課題】上記の如く、部材表面を親水性にすることにより、部材の曇りや水滴形成を防止したり、また、建物や窓ガラスや機械装置や物品の表面が汚れるのを防止し、又は表面を自己浄化（セルフクリーニング）し若しくは容易に清掃することができる提案は存在するものの、表面を高度の親水性に長期にわたり維持できないため、その効果は充分でなかった。そこで、本発明では、上記事情に鑑み、表面を長期にわたり高度の親水性に維持できる部材を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段、及び作用】本発明は、光触媒を含有する表面層を形成した部材において、光触媒を光励起すると、部材の表面が高度に親水化されるという発見に基づく。この現象は以下に示す機構により進行すると思われる。すなわち、光触媒の価電子帯上端と伝導電子帯下端とのエネルギーギャップ以上のエネルギーを有する光が光触媒に照射されると、光触媒の価電子帯中の電子が励起されて伝導電子と正孔が生成し、そのいずれかまたは双方の作用により、おそらく表面に極性が付与され、水や水酸基等の極性成分が集められる。そして伝導電子と正孔のいずれかまたは双方と、上記極性成分の協調的な作用により、吸着表面と表面に化学的に吸着した汚染物質との化学結合を切断すると共に、表面に化学吸着水が吸着し、さらに物理吸着水層がその上に形成されるのである。

【0008】本発明では、光触媒性酸化チタンと、タングステンとチタンの複合酸化物を含有する表面層が形成されている、或いは光触媒性酸化チタン含有層が形成され、さらにその上にタングステンとチタンの複合酸化物を含有する表面層が形成されている、光触媒性親水性部材を提供する。表面層にタングステンとチタンの複合酸化物が含有されると、前記複合酸化物表面はハメットの酸度関数 $H = -1.3 \sim -1.4$ という強い酸性を有するため、表面の極性が、光の有無にかかわらず極端に大きな状態になる。そのために、疎水性分子よりも極性分子である水分子を選択的に吸着させやすい。そのため安定な物理吸着水層が形成されやすく、暗所に保持しても、表面の親水性をかなり長期にわたり高度に維持できる。さらに、表面層に光触媒性酸化物が含有されていることにより、長期の暗所放置などで表面の親水性が失われてきた場合においても、光触媒性酸化物の光励起に応じて超親水性を呈するようになる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の実施態様においては、図1に示すように、基材表面に、光触媒性酸化チタン含有

層が形成され、さらにその上にタングステンとチタンの複合酸化物を含有する表面層が形成されているようにする。

【0010】本発明における高度の親水性とは、水との接触角に換算して 10° 以下、好ましくは 5° 以下の水濡れ性を呈する状態をいう。PCT/J P 96/00733号に示したように、部材表面が水との接触角に換算して 10° 以下の状態であれば、空気中の湿分や湯気が結露しても、凝縮水が個々の水滴を形成せずに一様な水膜になる傾向が顕著になる。従って、表面に光散乱性の曇りを生じない傾向が顕著になる。同様に、窓ガラスや車両用バックミラーや車両用風防ガラスや眼鏡レンズやヘルメットのシールドが降雨や水しぶきを浴びた場合に、離散した目障りな水滴が形成されずに、高度の視界と可視性を確保し、車両や交通の安全性を保証し、種々の作業や活動の能率を向上させる効果が飛躍的に向上する。また、同様にPCT/J P 96/00733号に示したように、部材表面が水との接触角に換算して 10° 以下、好ましくは 5° 以下の状態であれば、都市煤塵、自動車等の排気ガスに含有されるカーボンブラック等の燃焼生成物、油脂、シーラント溶出成分等の疎水性汚染物質、及び無機粘土質汚染物質双方が付着しにくく、付着しても降雨や水洗により簡単に落せる状態になる。

【0011】部材表面が上記高度の親水性を維持できれば、上記防曇効果、表面清浄化効果の他、帯電防止効果（ほこり付着防止効果）、断熱効果、水中での気泡付着防止効果、熱交換器における効率向上効果、生体親和性効果等が発揮されるようになる。

【0012】本発明が適用可能な基材としては、上記防曇効果を期待する場合には透明な部材であり、その材質はガラス、プラスチック等が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、車両用バックミラー、浴室用鏡、洗面所用鏡、歯科用鏡、道路鏡のような鏡；眼鏡レンズ、光学レンズ、写真機レンズ、内視鏡レンズ、照明用レンズ、半導体用レンズ、複写機用レンズのようなレンズ；プリズム；建物や監視塔の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗物の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、スノーモービル、オートバイ、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗物の風防ガラス；防護用ゴーグル、スポーツ用ゴーグル、防護用マスクのシールド、スポーツ用マスクのシールド、ヘルメットのシールド、冷凍食品陳列ケースのガラス；計測機器のカバーガラス、及び上記物品表面に貼付させるためのフィルムを含む。本発明が適用可能な基材としては、上記表面清浄化効果を期待する場合にはその材質は、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組合せ、それらの積層体が好適に利用できる。適

用可能な基材を用途でいえば、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、交通標識、各種表示装置、広告塔、道路用防音壁、鉄道用防音壁、橋梁、ガードレールの外装及び塗装、トンネル内装及び塗装、碍子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、ビニールハウス、車両用照明灯のカバー、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、照明カバー、台所用品、食器、食器洗浄器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇、及び上記物品表面に貼付させるためのフィルムを含む。本発明が適用可能な基材としては、上記帯電防止効果を期待する場合にはその材質は、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組合せ、それらの積層体が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、ブラウン管、磁気記録メディア、光記録メディア、光磁気記録メディア、オーディオテープ、ビデオテープ、アナログレコード、家庭用電気製品のハウジングや部品や外装及び塗装、OA機器製品のハウジングや部品や外装及び塗装、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、及び上記物品表面に貼付させるためのフィルムを含む。

【0013】光触媒性酸化物とは、酸化物結晶の伝導電子帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち短い波長）の光（励起光）を照射したときに、価電子帯中の電子の励起（光励起）によって、伝導電子と正孔を生成しうる酸化物をいい、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、三酸化ニビスマス、三酸化タングステン、酸化第二鉄、チタン酸ストロンチウム等が好適に利用できる。ここで光触媒性酸化物の光励起に用いる光源としては、蛍光灯、白熱電灯、メタルハライドランプ、水銀ランプのような室内照明、太陽、それらの光源からの光を低損失のファイバーで誘導した光源等が好適に利用できる。光触媒性酸化物の光励起により、基材表面が高度に親水化されるためには、励起光の照度は、 0.001 mW/cm^2 以上あればよいが、 0.01 mW/cm^2 以上だと好ましく、 0.1 mW/cm^2 以上だとより好ましい。

【0014】上記表面層の膜厚は $0.2 \mu\text{m}$ 以下にするのが好ましい。そうすれば、光の干渉による表面層の発色を防止することができる。また表面層が薄ければ薄いほど部材の透明度を確保することができる。更に、膜厚を薄くすれば表面層の耐摩耗性が向上する。上記表面層の表面に、更に、親水化可能な耐摩耗性又は耐食性の保護層や他の機能膜を設けてもよい。上記表面層は、基材と比較して屈折率があまり高くないのが好ましい。好ましくは表面層の屈折率は2以下であるのがよい。そうす

れば、基材と表面層との界面における光の反射を抑制できる。基材がナトリウムのようなアルカリ網目修飾イオンを含むガラスや施釉タイルの場合には、基材と上記表面層との間にシリカ等の中間層を形成してもよい。そうすれば、焼成中にアルカリ網目修飾イオンが基材から表面層へ拡散するのが防止され、光触媒機能がよりよく発揮される。上記表面層にはAg、Cu、Znのような金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、表面に付着した細菌を死滅させることができる。更に、この表面層は、黴、藻、苔のような微生物の成長を抑制する。従って、微生物起因の部材表面の汚れ付着がより有効に抑制されるようになる。上記表面層にはPt、Pd、Rh、Ru、Os、Irのような白金族金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、光触媒による酸化活性を増強させることができ、部材表面に付着した汚染物質の分解を促進する。また、上記白金族金属の添加により、タングステンとチタンとの複合酸化物の酸度が向上するので、親水維持性も向上する。

【0015】図1の親水性部材の形成方法は、例えば光触媒性酸化チタン粒子を懸濁したゾルを基材表面上に、スプレーコーティング、フローコーティング、スピンコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング等の方法で塗布、乾燥後、タングステン酸をさらにその上に上記いずれかの方法で塗布し、タングステンとチタンとの複合酸化物が形成される500～800℃の温度で焼成し、表面層を基材に固定する。図1の親水性部材を形成する他の方法においては、例えば、テトラエトキシチタン、テトラメトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタン；チタンキレート、アセテートチタン；硫酸チタン、四塩化チタン等の溶解性無機チタン化合物；水酸化チタン；無定型酸化チタンなどの光触媒性酸化チタンの前駆体を基材表面上に、スプレーコーティング、フローコーティング、スピンコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、電子ビーム蒸着等の方法で塗布、乾燥後、タングステン酸をさらにその上に上記いずれかの方法で塗布し、光触媒性酸化チタンの上記前駆体が光触媒性酸化物に変化する温度（アナターゼ型酸化チタンの結晶化温度）以上であり、かつタングステンとチタンとの複合酸化物が形成される温度である500～800℃の温度で焼成し、表面層を基材に固定する。図1の親水性部材においては、光触媒性酸化物層の膜厚が10nm以上だと特に光触媒の光励起による親水化性能に優れ、好ましい。

【0016】

【実施例】実施例1. ($\text{TiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{WO}_3$ からなる表面層、スパッタ膜)
10cm角のソーダライムガラス板の表面に電子ビーム蒸着法により無定型酸化チタン膜を被着し、その後50

0℃の温度で焼成することにより、無定型酸化チタンを結晶化させてアナターゼ型酸化チタンを生成させた。アナターゼ型酸化チタン被膜の膜厚は100nmであった。さらに、その上に25%アンモニア水に溶解させたタングステン酸を、タングステン酸重量に換算して0.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ を塗布後、500℃で焼成し、#9試料を得た。比較のため、5×10cm四角の施釉タイル（東陶機器、AB02E11）に、アンモニア解膠アナターゼ型酸化チタンゾル（石原産業、STS-11）を塗布し、700℃の温度で30分焼成して#2試料を得た。焼成直後の各々の試料表面の水との接触角は、#2試料では9°であったのに対し、#1試料では2°と低い値を示した。次に、暗所に1日放置し、試料表面の水との接触角の変化を測定した。その結果、#2試料では40°まで上昇したのに対し、#1試料では9°と低い値に維持された。次に、紫外線光源を用い、照度0.3mW/cm²の紫外線を1日#1試料表面に照射した。その結果、水との接触角は0°まで超親水化された。

【0017】実施例2. ($\text{TiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{WO}_3$ からなる表面層、アルコキシド膜)

10cm角のソーダライムガラス板を濃度3.5重量%のテトラエトキシシラン溶液（希釈剤：エタノール、加水分解抑制剤：エタノールアミン）に浸漬後、毎分24cmの速度で引き上げて、溶液をディップコーティング法により、ガラス板の表面に塗布し、乾燥させた。ここまでの工程により、テトラエトキシシランは加水分解を受けてまずシラノールになり、続いてシラノールの脱水縮重合により無定型シリカの薄膜がガラス板の表面に形成された。次に、3.5重量%のテトラエトキシチタン溶液（希釈剤：エタノール、加水分解抑制剤：エタノールアミン）に浸漬後、毎分24cmの速度で引き上げて、溶液をディップコーティング法により、表面に塗布し、乾燥させて、#3試料を得た。ここまでの工程により、テトラエトキシチタンは加水分解を受けてまず水酸化チタンになり、続いて水酸化チタンの脱水縮重合により無定型酸化チタンの薄膜（膜厚50nm程度）が表面に形成された。次に、0.25重量%のタングステン酸溶液（溶媒：25%アンモニア水）に浸漬後、毎分24cmの速度で引き上げて、溶液をディップコーティング法により、表面に塗布し、500℃で焼成して、#4試料を得た。焼成により無定型酸化チタンが結晶化してアナターゼ型酸化チタンが生成した。同時に少なくとも酸化チタン膜とタングステン酸膜との界面においては $\text{TiO}_2 / \text{WO}_3$ 複合酸化物が生成していると考えられる。比較のため、#3試料を500℃で焼成して、#5試料を得た。焼成により無定型酸化チタンが結晶化してアナターゼ型酸化チタンが生成した。焼成直後の#4試料及び#5試料の表面にオレイン酸を塗布し、中性洗剤でこすり、水道水及び蒸留水で濯いだ後、乾燥器により50

℃で30分乾燥されることにより、表面を故意に汚染させた後、1日照度0.3mW/cm²の紫外線を照射した。その結果、試料表面の水との接触角は共に1°と低い値を示した。次に、暗所に6時間放置し、試料表面の水との接触角の変化を測定した。その結果、#5試料では22°まで上昇したのに対し、#4試料では7°と低い値に維持された。

【0018】

【発明の効果】光触媒性酸化チタン含有層が形成され、さらにその上にタングステンとチタンの複合酸化物を含有する層が形成されているようにすることにより、光触媒の光励起に応じて表面が高度に親水化されるようになるので、表面を恒久的に高度の親水性に維持できることになるとともに、タングステンとチタンの複合酸化*

*物の示す強酸性に基づく極性付与効果により、遮光時の親水性も長期にわたり維持されるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明における実施態様を示す図。

【手続補正2】

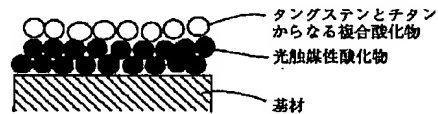
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成10年12月14日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に、膜厚が1.0nm以上である光触媒性酸化チタン含有層が形成され、さらにその上にタングステンとチタンからなる複合酸化物を含有する表面層が形成されていることを特徴とする光触媒性親水性部材。

【請求項2】 基材表面を、光触媒性酸化チタン含有層で被覆する工程、さらにその上にタングステン酸を含む液状物で被覆する工程、500℃～800℃の温度で焼成してタングステンとチタンからなる複合酸化物を形成する工程、を含む光触媒性親水性部材の製造方法。

【請求項3】 基材表面を、無定型酸化チタン含有層で被覆する工程、さらにその上にタングステン酸を含む液状物で被覆する工程、500℃～800℃の温度で焼成して無定型酸化チタンを結晶化させるとともに、タングステンとチタンからなる複合酸化物を形成する工程、を含む光触媒性親水性部材の製造方法。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第1区分
 【発行日】平成11年(1999)11月2日

【公開番号】特開平10-114544
 【公開日】平成10年(1998)5月6日
 【年通号数】公開特許公報10-1146
 【出願番号】特願平8-275191
 【国際特許分類第6版】

C03C 17/34
 B01J 21/06
 23/30
 35/02 ZAB

C03C 17/25
 【F1】

C03C 17/34 Z
 B01J 21/06 M
 23/30 M
 35/02 ZAB J
 C03C 17/25 A

【手続補正書】
 【提出日】平成8年12月16日
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】図面

*【補正対象項目名】図3
 【補正方法】削除

*

【手続補正書】

【提出日】平成10年8月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】光触媒性親水性部材及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に、光触媒性酸化チタン含有層が形成され、さらにその上にタングステンとチタンからなる複合酸化物を含有する表面層が形成されていることを特徴とする光触媒性親水性部材。

【請求項2】 前記光触媒性酸化物含有層の膜厚は10nm以上であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒性親水性部材。

【請求項3】 基材表面を、光触媒性酸化チタン含有層で被覆する工程、さらにその上にタングステン酸を含む液状物で被覆する工程、500℃～800℃の温度で焼成してタングステンとチタンからなる複合酸化物を形成する工程、を含む光触媒性親水性部材の製造方法。

【請求項4】 基材表面を、無定型酸化チタン含有層で

被覆する工程、さらにその上にタングステン酸を含む液状物で被覆する工程、500℃～800℃の温度で焼成して無定型酸化チタンを結晶化させるとともに、タングステンとチタンからなる複合酸化物を形成する工程、を含む光触媒性親水性部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、部材表面を高度の親水性にし、かつ維持する技術に関する。より詳しくは、本発明は、鏡、レンズ、ガラス、プリズムその他の透明部材の表面を高度に親水化することにより、部材の曇りや水滴形成を防止する防曇技術に関する。本発明は、また、建物や窓ガラスや機械装置や物品の表面を高度に親水化することにより、表面が汚れるのを防止し、又は表面を自己浄化（セルフクリーニング）し若しくは容易に清掃する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】寒冷時に自動車その他の乗物の風防ガラスや窓ガラス、建物の窓ガラス、眼鏡のレンズ、および各種計器盤のカバーガラスが凝縮湿分で曇るのはしばしば経験されることである。また、浴室や洗面所の鏡や眼鏡のレンズが湯気で曇ることも良く遭遇される。更に、

車両の風防ガラスや窓ガラス、建物の窓ガラス、車両のバックミラー、眼鏡のレンズ、マスクやヘルメットのシールドが降雨や水しぶきを受け、離散した多数の水滴が表面に付着すると、それらの表面は曇り、ぼやけ、斑模様になり、或いは曇り、やはり可視性が失われる。言うまでもなく、上記“曇り”は安全性や種々の作業の能率に深い影響を与える。例えば、車両の風防ガラスや窓ガラス、車両のバックミラーが、寒冷時や雨天に曇り或いは曇ると、視界の確保が困難となり、交通の安全性が損なわれる。内視鏡レンズや歯科用歯鏡が曇ると、的確な診断、手術、処置の障害となる。計器盤のカバーガラスが曇るとデータの読みが困難となる。

【0003】上記“曇り”の解消のために、表面を親水性にすることが提案されている。例えば、実開平3-129357号には、基材の表面にポリマー層を設け、この層に紫外線を照射した後アルカリ水溶液により処理することにより高密度の酸性基を生成し、これによりポリマー層の表面を親水性にすることからなる鏡の防曇方法が開示されている。しかし、この方法で得られる程度の酸性基では、表面極性が充分でなく、表面に付着する汚染物質により時間が経つにつれて表面は親水性を失い、防曇性能が次第に失われるものと考えられる。

【0004】他方、建築及び塗料の分野においては、環境汚染に伴い、建築外装材料や屋外建造物やその塗膜の汚れが問題となっている。大気中に浮遊する煤塵や粒子は晴天には建物の屋根や外壁に堆積する。堆積物は降雨に伴い雨水により流れ、建物の外壁を流下する。更に、雨天には浮遊煤塵は雨によって持ち運ばれ、建物の外壁や屋外建造物の表面を流下する。その結果、表面には、雨水の道筋に沿って汚染物質が付着する。表面が乾燥すると、表面には縞状の汚れが現れる。建築外装材料や塗膜の汚れは、カーボンブラックのような燃焼生成物や、都市煤塵や、粘土粒子のような無機質物質の汚染物質からなる。このような汚染物質の多様性が防汚対策を複雑にしているものと考えられている（橋高義典著“外壁仕上材料の汚染の促進試験方法”、日本建築学会構造系論文報告集、第404号、1989年10月、p. 15-24）。

【0005】従来の通念では、上記建築外装などの汚れを防止するためにはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のような撥水性の塗料が好ましいと考えられていたが、最近では、疎水性成分を多く含む都市煤塵に対しては、塗膜の表面を出来るだけ親水性にするのが望ましいと考えられている（高分子、44巻、1995年5月号、p. 307）。そこで、親水性のグラフトポリマーで建物を塗装することが提案されている（新聞“化学工業日報”、1995年1月30日）。報告によれば、この塗膜は水との接触角に換算して30~40°の親水性を呈する。しかしながら、粘土鉱物で代表される無機質塵埃の水との接触角は20°から50°であり、水との

接触角が30~40°のグラフトポリマーに対して親和性を有しその表面に付着しやすいので、このグラフトポリマーの塗膜は無機質塵埃による汚れを防止することができないと考えられる。

【0006】

【発明の解決すべき課題】上記の如く、部材表面を親水性にすることにより、部材の曇りや水滴形成を防止したり、また、建物や窓ガラスや機械装置や物品の表面が汚れるのを防止し、又は表面を自己浄化（セルフクリーニング）し若しくは容易に清掃することができる提案は存在するものの、表面を高度の親水性に長期にわたり維持できないため、その効果は充分でなかった。そこで、本発明では、上記事情に鑑み、表面を長期にわたり高度の親水性に維持できる部材を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段、及び作用】本発明は、光触媒を含有する表面層を形成した部材において、光触媒を光励起すると、部材の表面が高度に親水化されるという発見に基づく。この現象は以下に示す機構により進行すると考えられる。すなわち、光触媒の価電子帯上端と伝導電子帯下端とのエネルギーギャップ以上のエネルギーを有する光が光触媒に照射されると、光触媒の価電子帯中の電子が励起されて伝導電子と正孔が生成し、そのいずれかまたは双方の作用により、おそらく表面に極性が付与され、水や水酸基等の極性成分が集められる。そして伝導電子と正孔のいずれかまたは双方と、上記極性成分の協調的な作用により、吸着表面と表面に化学的に吸着した汚染物質との化学結合を切断すると共に、表面に化学吸着水が吸着し、さらに物理吸着水層がその上に形成されるのである。

【0008】本発明では、光触媒性酸化チタンと、タングステンとチタンの複合酸化物を含有する表面層が形成されている、或いは光触媒性酸化チタン含有層が形成され、さらにその上にタングステンとチタンの複合酸化物を含有する表面層が形成されている、光触媒性親水性部材を提供する。表面層にタングステンとチタンの複合酸化物が含有されると、前記複合酸化物表面はハメットの酸度関数 $H_o = -13 \sim -14$ という強い酸性を有するため、表面の極性が、光の有無にかかわらず極端に大きな状態になる。そのために、疎水性分子よりも極性分子である水分子を選択的に吸着させやすい。そのため安定な物理吸着水層が形成されやすく、暗所に保持しても、表面の親水性をかなり長期にわたり高度に維持できる。さらに、表面層に光触媒性酸化物が含有されていることにより、長期の暗所放置などで表面の親水性が失われてきた場合においても、光触媒性酸化物の光励起に応じて超親水性を呈するようになる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の実施態様においては、図1に示すように、基材表面に、光触媒性酸化チタン含有

層が形成され、さらにその上にタングステンとチタンの複合酸化物を含有する表面層が形成されているようにする。

【0010】本発明における高度の親水性とは、水との接触角に換算して 10° 以下、好ましくは 5° 以下の水濡れ性を呈する状態をいう。PCT/J P 96/00733号に示したように、部材表面が水との接触角に換算して 10° 以下の状態であれば、空気中の湿分や湯気が結露しても、凝縮水が個々の水滴を形成せずに一様な水膜になる傾向が顕著になる。従って、表面に光散乱性の曇りを生じない傾向が顕著になる。同様に、窓ガラスや車両用バックミラーや車両用風防ガラスや眼鏡レンズやヘルメットのシールドが降雨や水しぶきを浴びた場合に、離散した目障りな水滴が形成されずに、高度の視界と可視性を確保し、車両や交通の安全性を保証し、種々の作業や活動の能率を向上させる効果が飛躍的に向上する。また、同様にPCT/J P 96/00733号に示したように、部材表面が水との接触角に換算して 10° 以下、好ましくは 5° 以下の状態であれば、都市煤塵、自動車等の排気ガスに含有されるカーボンブラック等の燃焼生成物、油脂、シーラント溶出成分等の疎水性汚染物質、及び無機粘土質汚染物質双方が付着しにくく、付着しても降雨や水洗により簡単に落せる状態になる。

【0011】部材表面が上記高度の親水性を維持できれば、上記防曇効果、表面清浄化効果の他、帯電防止効果（ほこり付着防止効果）、断熱効果、水中での気泡付着防止効果、熱交換器における効率向上効果、生体親和性効果等が発揮されるようになる。

【0012】本発明が適用可能な基材としては、上記防曇効果を期待する場合には透明な部材であり、その材質はガラス、プラスチック等が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、車両用バックミラー、浴室用鏡、洗面所用鏡、歯科用鏡、道路鏡のような鏡；眼鏡レンズ、光学レンズ、写真機レンズ、内視鏡レンズ、照明用レンズ、半導体用レンズ、複写機用レンズのようなレンズ；プリズム；建物や監視塔の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗物の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、スノーモービル、オートバイ、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗物の風防ガラス；防護用ゴーグル、スポーツ用ゴーグル、防護用マスクのシールド、スポーツ用マスクのシールド、ヘルメットのシールド、冷凍食品陳列ケースのガラス；計測機器のカバーガラス、及び上記物品表面に貼付させるためのフィルムを含む。本発明が適用可能な基材としては、上記表面清浄化効果を期待する場合にはその材質は、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組合せ、それらの積層体が好適に利用できる。適

用可能な基材を用途でいえば、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、交通標識、各種表示装置、広告塔、道路用防音壁、鉄道用防音壁、橋梁、ガードレールの外装及び塗装、トンネル内装及び塗装、磚子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、ビニールハウス、車両用照明灯のカバー、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、照明カバー、台所用品、食器、食器洗浄器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇、及び上記物品表面に貼付させるためのフィルムを含む。本発明が適用可能な基材としては、上記帯電防止効果を期待する場合にはその材質は、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組合せ、それらの積層体が好適に利用できる。適用可能な基材を用途でいえば、ブラウン管、磁気記録メディア、光記録メディア、光磁気記録メディア、オーディオテープ、ビデオテープ、アナログレコード、家庭用電気製品のハウジングや部品や外装及び塗装、OA機器製品のハウジングや部品や外装及び塗装、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、及び上記物品表面に貼付させるためのフィルムを含む。

【0013】光触媒性酸化物とは、酸化物結晶の伝導電子帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち短い波長）の光（励起光）を照射したときに、価電子帯中の電子の励起（光励起）によって、伝導電子と正孔を生成しうる酸化物をいい、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、三酸化二ビスマス、三酸化タングステン、酸化第二鉄、チタン酸ストロンチウム等が好適に利用できる。ここで光触媒性酸化物の光励起に用いる光源としては、蛍光灯、白熱電灯、メタルハライドランプ、水銀ランプのような室内照明、太陽、それらの光源からの光を低損失のファイバーで誘導した光源等が好適に利用できる。光触媒性酸化物の光励起により、基材表面が高度に親水化されるためには、励起光の照度は、 0.001 mW/cm^2 以上あればよいが、 0.01 mW/cm^2 以上だと好ましく、 0.1 mW/cm^2 以上だとより好ましい。

【0014】上記表面層の膜厚は $0.2 \mu\text{m}$ 以下にするのが好ましい。そうすれば、光の干渉による表面層の発色を防止することができる。また表面層が薄ければ薄いほど部材の透明度を確保することができる。更に、膜厚を薄くすれば表面層の耐摩耗性が向上する。上記表面層の表面に、更に、親水化可能な耐摩耗性又は耐食性の保護層や他の機能膜を設けてもよい。上記表面層は、基材と比較して屈折率があまり高くないのが好ましい。好ましくは表面層の屈折率は2以下であるのがよい。そうす

れば、基材と表面層との界面における光の反射を抑制できる。基材がナトリウムのようなアルカリ網目修飾イオンを含むガラスや施釉タイルの場合には、基材と上記表面層との間にシリカ等の中間層を形成してもよい。そうすれば、焼成中にアルカリ網目修飾イオンが基材から表面層へ拡散するのが防止され、光触媒機能がよりよく発揮される。上記表面層にはAg、Cu、Znのような金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、表面に付着した細菌を死滅させることができる。更に、この表面層は、黴、藻、苔のような微生物の成長を抑制する。従って、微生物起因の部材表面の汚れ付着がより有効に抑制されるようになる。上記表面層にはPt、Pd、Rh、Ru、Os、Irのような白金族金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、光触媒による酸化活性を増強させることができ、部材表面に付着した汚染物質の分解を促進する。また、上記白金族金属の添加により、タングステンとチタンとの複合酸化物の酸度が向上するので、親水維持性も向上する。

【0015】図1の親水性部材の形成方法は、例えば光触媒性酸化チタン粒子を懸濁したゾルを基材表面上に、スプレーコーティング、フローコーティング、スピニング、ディップコーティング、ロールコーティング等の方法で塗布、乾燥後、タングステン酸をさらにその上に上記いずれかの方法で塗布し、タングステンとチタンとの複合酸化物が形成される500～800℃の温度で焼成し、表面層を基材に固定する。図1の親水性部材を形成する他の方法においては、例えば、テトラエトキシチタン、テトラメトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタン；チタンキレート、アセテートチタン；硫酸チタン、四塩化チタン等の溶解性無機チタン化合物；水酸化チタン；無定型酸化チタンなどの光触媒性酸化チタンの前駆体を基材表面上に、スプレーコーティング、フローコーティング、スピニング、ディップコーティング、ロールコーティング、電子ビーム蒸着等の方法で塗布、乾燥後、タングステン酸をさらにその上に上記いずれかの方法で塗布し、光触媒性酸化チタンの上記前駆体が光触媒性酸化物に変化する温度（アナターゼ型酸化チタンの結晶化温度）以上であり、かつタングステンとチタンとの複合酸化物が形成される温度である500～800℃の温度で焼成し、表面層を基材に固定する。図1の親水性部材においては、光触媒性酸化物層の膜厚が10nm以上だと特に光触媒の光励起による親水化性能に優れ、好ましい。

【0016】

【実施例】実施例1. ($\text{TiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{WO}_3$ からなる表面層、スパッタ膜)
10cm角のソーダライムガラス板の表面に電子ビーム蒸着法により無定型酸化チタン膜を被着し、その後50

0℃の温度で焼成することにより、無定型酸化チタンを結晶化させてアナターゼ型酸化チタンを生成させた。アナターゼ型酸化チタン被膜の膜厚は100nmであった。さらに、その上に25%アンモニア水に溶解させたタングステン酸を、タングステン酸重量に換算して0.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ を塗布後、500℃で焼成し、#9試料を得た。比較のため、5×10cm四角の施釉タイル（東陶機器、AB02E11）に、アンモニア解膠アナターゼ型酸化チタンゾル（石原産業、STS-11）を塗布し、700℃の温度で30分焼成して#2試料を得た。焼成直後の各々の試料表面の水との接触角は、#2試料では9°であったのに対し、#1試料では2°と低い値を示した。次に、暗所に1日放置し、試料表面の水との接触角の変化を測定した。その結果、#2試料では40°まで上昇したのに対し、#1試料では9°と低い値に維持された。次に、紫外線光源を用い、照度0.3mW/cm²の紫外線を1日#1試料表面に照射した。その結果、水との接触角は0°まで超親水化された。

【0017】実施例2. ($\text{TiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{WO}_3$ からなる表面層、アルコキシド膜)

10cm角のソーダライムガラス板を濃度3.5重量%のテトラエトキシシラン溶液（希釈剤：エタノール、加水分解抑制剤：エタノールアミン）に浸漬後、毎分24cmの速度で引き上げて、溶液をディップコーティング法により、ガラス板の表面に塗布し、乾燥させた。ここまでの工程により、テトラエトキシシランは加水分解を受けてまずシラノールになり、続いてシラノールの脱水縮重合により無定型シリカの薄膜がガラス板の表面に形成された。次に、3.5重量%のテトラエトキシチタン溶液（希釈剤：エタノール、加水分解抑制剤：エタノールアミン）に浸漬後、毎分24cmの速度で引き上げて、溶液をディップコーティング法により、表面に塗布し、乾燥させて、#3試料を得た。ここまでの工程により、テトラエトキシチタンは加水分解を受けてまず水酸化チタンになり、続いて水酸化チタンの脱水縮重合により無定型酸化チタンの薄膜（膜厚50nm程度）が表面に形成された。次に、0.25重量%のタングステン酸溶液（溶媒：25%アンモニア水）に浸漬後、毎分24cmの速度で引き上げて、溶液をディップコーティング法により、表面に塗布し、500℃で焼成して、#4試料を得た。焼成により無定型酸化チタンが結晶化してアナターゼ型酸化チタンが生成した。同時に少なくとも酸化チタン膜とタングステン酸膜との界面においては $\text{TiO}_2 / \text{WO}_3$ 複合酸化物が生成していると考えられる。比較のため、#3試料を500℃で焼成して、#5試料を得た。焼成により無定型酸化チタンが結晶化してアナターゼ型酸化チタンが生成した。焼成直後の#4試料及び#5試料の表面にオレイン酸を塗布し、中性洗剤でこすり、水道水及び蒸留水で濯いだ後、乾燥器により50

℃で30分乾燥されることにより、表面を故意に汚染させた後、1日照度0.3mW/cm²の紫外線を照射した。その結果、試料表面の水との接触角は共に1°と低い値を示した。次に、暗所に6時間放置し、試料表面の水との接触角の変化を測定した。その結果、#5試料では22°まで上昇したのに対し、#4試料では7°と低い値に維持された。

【0018】

【発明の効果】光触媒性酸化チタン含有層が形成され、さらにその上にタングステンとチタンの複合酸化物を含有する層が形成されているようにすることにより、光触媒の光励起に応じて表面が高度に親水化されるようになるので、表面を恒久的に高度の親水性に維持できるようになるとともに、タングステンとチタンの複合酸化*

*物の示す強酸性に基づく極性付与効果により、遮光時の親水性も長期にわたり維持されるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明における実施態様を示す図。

【手続補正2】

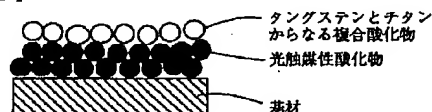
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成10年12月14日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に、膜厚が10nm以上である光触媒性酸化チタン含有層が形成され、さらにその上にタングステンとチタンからなる複合酸化物を含有する表面層が形成されていることを特徴とする光触媒性親水性部材。

【請求項2】 基材表面を、光触媒性酸化チタン含有層で被覆する工程、さらにその上にタングステン酸を含む液状物で被覆する工程、500℃～800℃の温度で焼成してタングステンとチタンからなる複合酸化物を形成する工程、を含む光触媒性親水性部材の製造方法。

【請求項3】 基材表面を、無定型酸化チタン含有層で被覆する工程、さらにその上にタングステン酸を含む液状物で被覆する工程、500℃～800℃の温度で焼成して無定型酸化チタンを結晶化させるとともに、タングステンとチタンからなる複合酸化物を形成する工程、を含む光触媒性親水性部材の製造方法。